

学校编号：10384

分类号：\_\_\_\_\_ 密级\_\_\_\_\_

学号：9725001

UDC\_\_\_\_\_

## 博 士 学 位 论 文

# 钴、镍、铜、锌离子与芳香羧酸 配位聚合物的组装、结构和性质

杨士尧

指导教师：郑兰荪 教授、院士

申请学位级别：博士

专业名称：无机化学

论文提交日期：2002. 10

论文答辩日期：2002. 10

学位授予单位：厦门大学

答辩委员会主席：

评阅人：

A Doctoral Dissertation Submitted to Xiamen University

for Doctor of Philosophy

**Assembly, Structures and Properties of  
Coordination Polymers Constructed from  
Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II)  
with Aromatic Carboxylic Acids**

Shi-Yao Yang

Supervisor

Professor Lan-Sun Zheng

Department of Chemistry

Xiamen University

October, 2002

# 目录

摘要	.....
Abstract	.....
第 1 章 绪论	
1.1 前言	.....
1.2 配位聚合物的组成	.....
1.3 配位聚合物的结构	.....
1.4 配位聚合物的应用	.....
1.5 配位聚合物的合成和研究方法	.....
1.6 本论文目标	.....
1.7 参考文献	.....
第 2 章 锌和对苯二甲酸的配位聚合物	
2.1 前言	.....
2.2 实验部分	.....
2.3 结果和讨论	.....
2.4 结论	.....
2.5 参考文献	.....
第 3 章 锌和苯甲酸、均苯四甲酸及 4,4'-联吡啶的配位聚合物	
3.1 前言	.....
3.2 实验部分	.....
3.3 结果和讨论	.....
3.4 结论	.....
3.5 参考文献	.....
第 4 章 邻苯二甲酸及衍生物与铜、钴的配位聚合物	
4.1 前言	.....
4.2 实验部分	.....
4.3 结果和讨论	.....
4.4 结论	.....
4.5 参考文献	.....
第 5 章 镍与芳香羧酸及 4,4'-联吡啶的配位聚合物	
5.1 前言	.....
5.2 实验部分	.....

5.3	结果和讨论	.....
5.4	结论	.....
5.5	参考文献	.....
第 6 章	铜离子与间苯二甲酸及其衍生物配体的 配位聚合物	
6.1	前言	.....
6.2	实验部分	.....
6.3	结果和讨论	.....
6.4	结论	.....
6.5	参考文献	.....
第 7 章	以新型的 $\text{SBU}[\text{Zn}_8(\text{SiO}_4)(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_6]_n$ 组装 配位聚合物	
7.1	前言	.....
7.2	实验部分	.....
7.3	结果和讨论	.....
7.4	结论	.....
7.5	参考文献	.....
附录		
1	原子坐标和各向同性参数	.....
2	部分测试谱图	.....
3	在学期间发表论文	.....
	致谢	.....

## 摘要

本研究采用溶液法、水热或溶剂热法，以钴、镍、铜、锌(+2)离子和芳香羧酸配体（苯甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、均苯四甲酸）和羧酸衍生物（四氯邻苯二甲酸、2,6-二羧基苯酚）及4,4'-联吡啶，设计合成了16个配位聚合物，并对它们的晶体结构和性质做了表征测试。

1. 首次以新型金属中心  $Zn_8(\text{SiO}_4)$  分别和间苯二甲酸、对苯二甲酸配体合成了2个配位聚合物无机-有机杂化材料。两个化合物所具有的方格形-类金刚石型或二重互穿的类立方体型网络具有很高的稳定性。它们在光激发下能发生显著的光致发光现象。以此工作为起点，可以设计合成出一类具有新颖结构和性质的杂化材料。
2. 以锌离子和对苯二甲酸、苯甲酸和均苯四甲酸在有机溶剂中或水热合成条件下合成了6个具有不同结构的配位聚合物。在这些配合物的结构中，锌离子可以按多种形式作为网络结构的顶点：单原子，双羧基、三羧基或四羧基桥连的双核锌次级结构单元，八羧基桥连的三核锌次级结构单元，再与配体组装成不同的配位聚合物网络。由此可见，在与羧酸组装配位聚合物时，锌离子可成为很好的金属中心。
3. 以芳香羧酸配体和钴、镍、铜离子合成了6个配位聚合物。在与羧酸形成配位聚合物时，钴离子形成羟基桥连的三核钴单元，通过共顶点形成无穷网络。镍离子在与羧酸组装配位聚合物时不易失去配位水，特别在没有含氮配体时，倾向于以单原子形式与羧酸键合。铜离子易与羧基键合形成四羧基桥连的双核铜次级结构单元，且容易进一步聚集形成多核铜单元。
4. 利用铜离子的氧化还原性质，以铜离子和间苯二甲酸在水热条件下反应使配体发生羟基化衍生成2,6-二羧基苯酚，并组装出2个含衍生配体的配位聚合物。控制合成反应条件，可使部分间苯二甲酸配体发生转化而获得不同组成和结构的产物。利用铜离子的这一特性进行现场配体合成，为配位聚合物的组装开辟一条新的途径。
5. 探讨了合成条件对配位聚合物结构的影响。较高的合成温度，在有机溶剂中合成，有利于金属离子失去配位水并聚集产生多核的金属中心，增大芳香羧酸配体连接金属离子数，形成稳定的三维网络结构。

**关键词：**金属离子 芳香羧酸 配位聚合物

## Abstract

In this research, 16 coordination polymers have been designed and synthesized with Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ions and aromatic carboxylate anions (benzoate, phthalate, isophthalate, terephthalate, pyromellitate, tetrachlorophthalate, 2-hydroxyisophthalate) by means of solution, hydrothermal or solvothermal reactions. The structures and properties of the coordination polymers have also been characterized.

1. Two inorganic-organic hybrid materials,  $[\text{Zn}_8(\text{SiO}_4)(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_6]_n$  ( $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$  = isophthalate or terephthalate), have been assembled for the first time from the new type metal center  $\text{Zn}_8(\text{SiO}_4)$  and benzene dicarboxylate links. The robust square-grid-diamondoid or two-fold cuboid framework structures are exceptionally stable. The two materials exhibit intense photoluminescence upon photoexcitation. With this work as the starting point, a new family of hybrid materials with novel structures and properties can be designed and synthesized.
2. Six coordination polymers with different network topologies have been constructed from zinc with terephthalate, benzoate or pyromellitate in organic solution or under hydrothermal synthesis conditions. In the structures of these complexes, zinc can act as the vertex of the networks in various styles: single atom; dicarboxylate, tricarboxylate or tetracarboxylate bridged binuclear SBU (secondary building unit); and octacarboxylate bridged trinuclear SBU. It can be concluded that zinc is a good candidate for the assembly of coordination polymers with carboxylate ligands.
3. Six coordination polymers consisting of Co(II), Ni(II), Cu(II) and aromatic carboxylates have been synthesized under hydrothermal conditions. Co(II) ions form hydroxyl bridged trinuclear units and furthermore form an infinite 2D network by sharing corners of the trinuclear units. Nickel ion will not easily lose its coordinate water molecules when reacting with carboxylates, especially in the absence of nitrogen donor ligands. Nickel ion has a tendency to form mononuclear units. Copper ion is liable to form tetracarboxylate-bridged binuclear units and very likely to aggregate into polynuclear unit under hydrothermal conditions.
4. Two coordination polymers composed of *in situ* synthesized ligand deriving from isophthalic acid through the hydroxylation on the 2-position have been synthesized under

hydrothermal conditions. By adjusting the synthesis conditions, including temperature, pH value of the mixture solution and reaction time, the degree of the hydroxylation of isophthalic acid can be relatively controlled and the product of different structures can be obtained. The reaction opens a promising new route for constructing novel coordination polymers.

5. The effects of synthetic conditions on the structures of the coordination polymers have been studied. Synthesis under higher temperature or in organic solvents is favorable for metal ions to lose their coordinate water molecules and gather to form polynuclear metal centers and also for aromatic carboxylate ligands to connect more metal ions. As a result, robust 3D networks can be formed.

**Key Words:** Metal Ions; Aromatic Carboxylic Acids; Coordination Polymers

# 第 1 章 绪论

## 1.1 前言

配位聚合物是由金属离子和配体通过配位键组装而成的配位化合物(图 1-1)。配位聚合物由于含有种类繁多的金属离子和有机配体,因此具有多种多样的结构形式和独特的光、电、磁等性质。配位聚合物晶体工程在许多领域有着巨大的应用前景,例如在主客体化学、分子磁学、多相催化和非线性光学等领域。目前在有些领域的应用已经实现了,产生了许多有实际应用的新材料。配位聚合物晶体工程在十多年的历史里经历了指数增长的过程,已有大量的文献对这些方面的研究成果做了报道。<sup>1-22</sup>

配位聚合物晶体材料的设计、合成、结构和性能研究是近年来十分活跃的领域,是一个跨越无机化学特别是配位化学、材料工程学、晶体工程学和拓扑学等学科的领域<sup>1-5</sup>。表 1-1 列出了在这些领域里与配位聚合物有关的一些基本的相互对应的概念。在本文中将通过这些概念而不加以严格的区分。

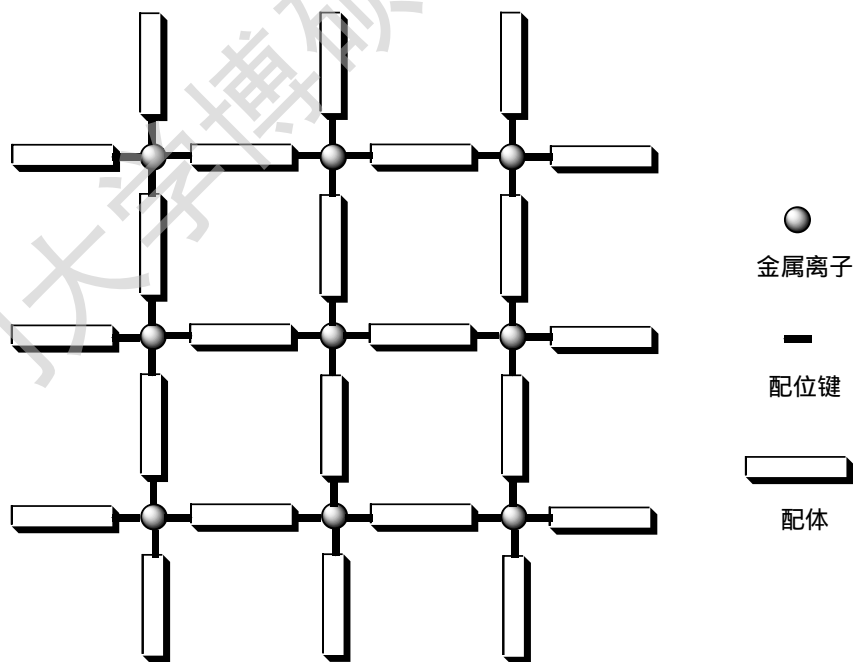


图 1-1 配位聚合物示意图



表 1-1 无机化学（配位化学）、材料工程、晶体工程、网络结构中的几个基本对应的概念

配位聚合物 (Coordination polymer, Complex)	无机-有机杂化材料 (Inorganic-Organic hybrid materials)	晶体工程 (Crystal engineering)	网络结构 ( Network, framework )
金属中心、离子、原子 簇、核 (metal center, ion, cluster, core, sphere)	无机组分 (Inorganic component)	结构单元 (building block) 次级构造单元 (SBU, secondary building unit)	顶点、结点、节 (vertex, node, joint, knot)
配体 (ligand) 无机配体 有机配体	有机组分 (Organic component)		边、连接 (edge, link, linkage, linker, spacer, strut)

## 1.2 配位聚合物的组成

在晶体工程中，利用超分子相互作用和预先设计的化学和物理性质，将特意挑选的结构单元 (building block) 通过设计、合成得到晶体材料。在构造这些超分子材料时涉及到两类相互作用：1) 连接金属中心和适当配体的配位共价键；2) 有机固体中的氢键。在配位聚合物这个特定领域里，是利用配位作用将金属中心的对称性通过桥连配体来加以伸展。这类配位聚合物的设计主要是通过探讨有机配体的对称性和配位行为来形成特定的网络拓扑结构<sup>1</sup>。

无机晶体工程可以利用强的多的相互作用即配位键和共价键来构造晶体材料。包含共价网络或金属配位网络的晶体材料通常要比仅由有机构造单元之间的氢键作用形成的网络稳定得多。

从组成看，配位聚合物可划分为两个部分：无机组分和有机组分。

### 1.2.1 无机组分

无机组分主要指金属中心，即金属离子，或由金属离子与某些配体的配位位点作用所形成的特定的离子组合（图 1-2）。例如，金属离子可以单个地与配体键合（图 1-2，M1），也可以组成由 2、3 或 4 个羧基桥连的双核金属单元（图 1-2，M2），6 个羧基桥连的三核金属单元（图 1-2，M3），羟基桥连的三核金属单元（图 1-2，M4），或由  $O^{2-}$  桥连的  $Zn_4O$  四核金属单元（图 1-2，M5）。有时金属单元还可以互相连接，形成更大的、甚至无穷的金属中心，如一维链或二维平面（图 1-2，M7、M8）。周期表中占大多数的金属元素为金属中心提供了很大的选择余地，但是要获得结构稳定的具有独特性能的晶体材料，对金属元素有一定的要求，许多过渡金属离子是很好的选择。

无机组分还包括一些无机小分子配体，常见的如  $CN^-$ 、 $SCN^-$ 、 $X^-$  等，以及桥连配位的水分子、羟基等。

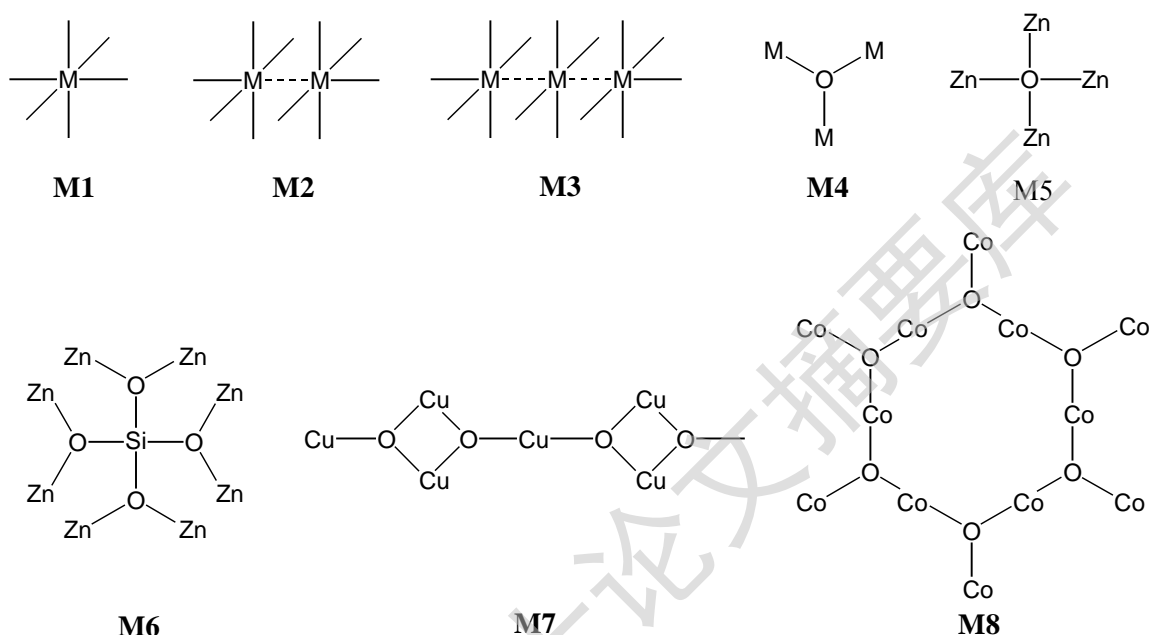


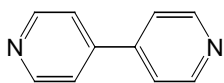
图 1-2 配位聚合物的金属中心  
(黑体标记为本论文中合成, 虚线表示非直接键合的位置关系)

### 1.2.2 有机组分

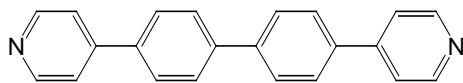
有机组分是指能提供配位作用的多齿的 (polytopic) 有机分子或离子 (图 1-3), 它们在金属中心之间起着间隔和桥连的作用。配体除了起着连接金属中心的功能, 它们也能决定将网络的结点连接起来的拓扑结构<sup>2</sup>。

最常用的配体包括含氮杂环类的配体, 典型的如具有两个配位位置的 N...N 联吡啶类 (图 1-3, L1), 它们能牢固地与后过渡金属离子结合, 形成坚固的超结构。在许多配位网络工程的设计中应用这些联吡啶类配体, 它们至少在两个适当的几何位置上有 N 给体, 在 Ag(I), Cu(I), Ni(II) 等原子之间形成坚固的 N-M 配价键。常用的有机配体还有胺类或含 -CN 取代基的有机配体<sup>1,6</sup>。

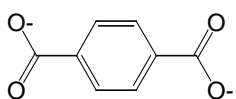
羧酸类配体也是在组装配位聚合物时常用的配体。羧基带一个负电荷, 并且有两个可与金属离子配位的氧原子, 能与金属离子螯合, 形成稳定的呈电中性的配位聚合物网络骨架。羧基不仅能以多种配位方式与金属离子键合 (图 1-4), 更可以与金属离子组合形成多核金属离子的次级结构单元 (secondary building unit, SBU), 进而构造出各种各样的配位聚合物网络结构。苯环上取代了羧基的芳香羧酸配体结构上具有一定的刚性和稳定性, 同时多羧基的取代位置可变, 羧基的配位平面可旋转, 取向灵活, 苯环上还可以进行其它的取代修饰, 因此与金属离子可以组装成许多稳定的具有新型有趣的拓扑结构。



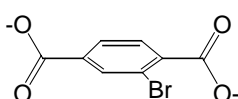
**L1**



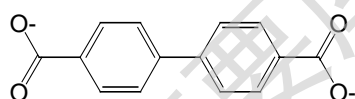
**L2**



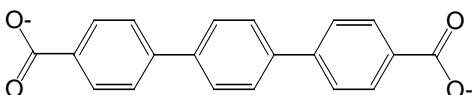
**L3**



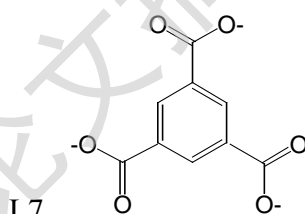
**L4**



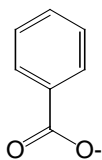
**L5**



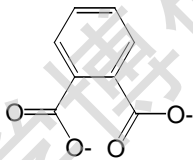
**L6**



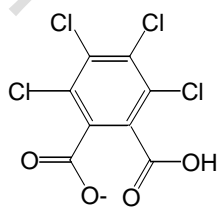
**L7**



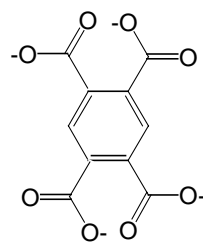
**L8**



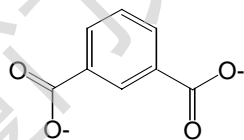
**L9**



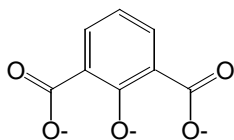
**L10**



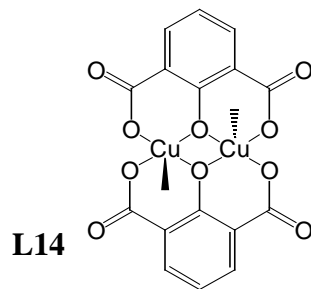
**L11**



**L12**



**L13**



**L14**

图 1-3 组装配位聚合物使用的多齿配体  
(黑体标记为本论文中使用的配体)

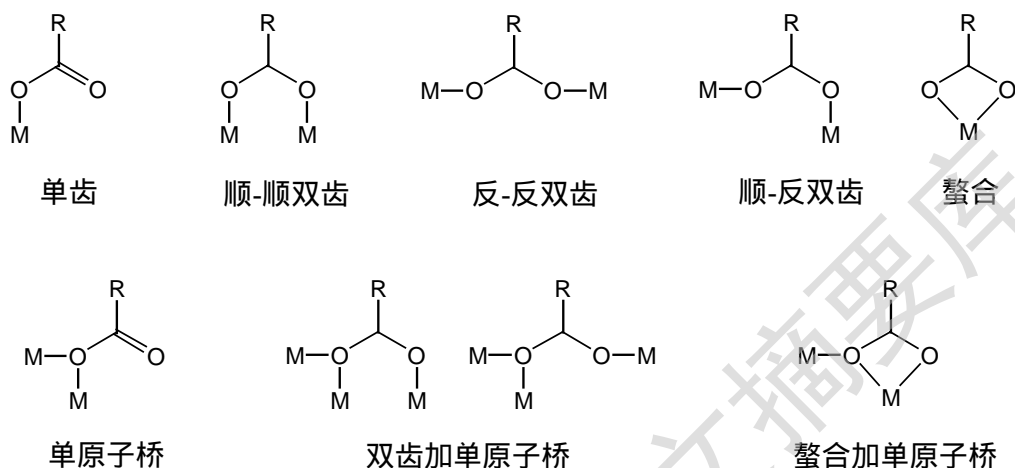


图 1-4 羧基的几种配位方式

### 1.3 配位聚合物的结构

金属-配体的键合可以很方便地把组成单元连接成无穷网络。在无机化学中，特别是在配位化学领域里，具有一系列的简单对称性和连接方式的潜在构造单元比比皆是。人们利用这种对称性的多样性，加上对元素周期表中大部分元素的渊博的知识，原则上可以在设计和建造结构及物理化学性质非常不同的配位聚合物网络时进行大量和广泛的结构控制。

利用桥连多齿配体的过渡金属配合物来构造可预言的多维无穷网络是近年来日益引人注意的一个化学领域。固态建筑学和晶体工程已成为快速发展的领域，这表明人们已可以对功能材料进行合理的设计。

对于单核的金属中心，配体起着延伸金属离子配位对称性的作用。当金属中心被单原子配体（如  $X^-$ 、 $OH^-$  等）或直线型配体（如 4,4'-联吡啶）桥连，可形成一维链状结构（图 1-5，NET1 或 NET2），如  $\{[Cu(L1)(CH_3CN)_2] \cdot BF_4\}_n$ 。单核的金属中心与四个这类配体连接可形成平面四方网格（图 1-5，NET4），如  $[Zn(L1)_2(PF_6)]_n$ 、 $\{[Cd(L1)_2(H_2O)_2](NO_3)_2\}_n$ 。通过修饰配体，可将网络扩大，如将 L1 通过在分子中间增加苯环变成更长的配体（图 1-3，L2），则二维网格  $\{[Ni(L2)_2(NO_3)]_2 \cdot 4(o\text{-xylene})\}_n$  的窗口尺寸可从约 11Å 扩大到约 20Å<sup>9</sup>。这在设计合成多孔的配位聚合物材料时是常用的策略。

配体的几何对称性也决定配位聚合物的拓扑结构。已设计合成了许多具有不同对称性的多齿含氮配体，并与金属离子组装得到了大量的配位聚合物，Robson 等人对此做了综述<sup>3,7</sup>。但是，这类配位聚合物存在两大缺陷：一是稳定性较差，当结构中包容的溶剂分子被除去后，几乎所有的网络结构会倒塌<sup>2</sup>；另一个是网络结构易发生互相贯穿(interpenetration)或自缠绕(self-entanglement)而导致没有孔道。

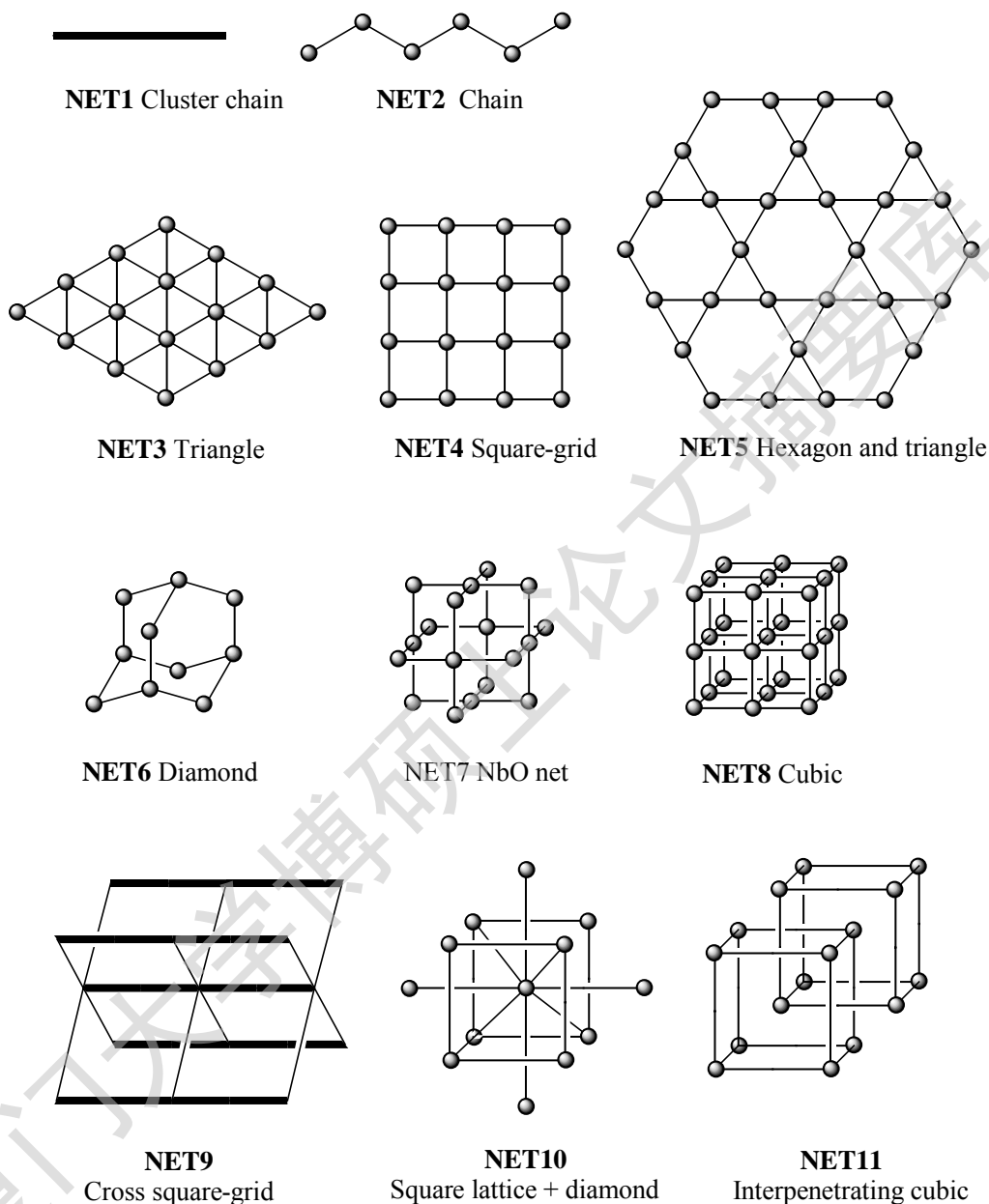


图 1-5 网络拓扑结构的一些形式（黑体标记为本论文中合成）

如果把结构单元设计成能将金属中心键合在螯合点上而不是在单齿配位点上，则不仅网络结构的稳定性会因为非常强的螯合效应而大大地提高，而且在网络组装中也可以大大地减少可能的结构形式以更好地进行结构控制。Robson 认为组装配位聚合物，就是以精心设计的配体，牢固地并可预言地螯合金属中心，以便在网络组装和建造更稳定的网络结构时更好地进行结构控制<sup>3</sup>。

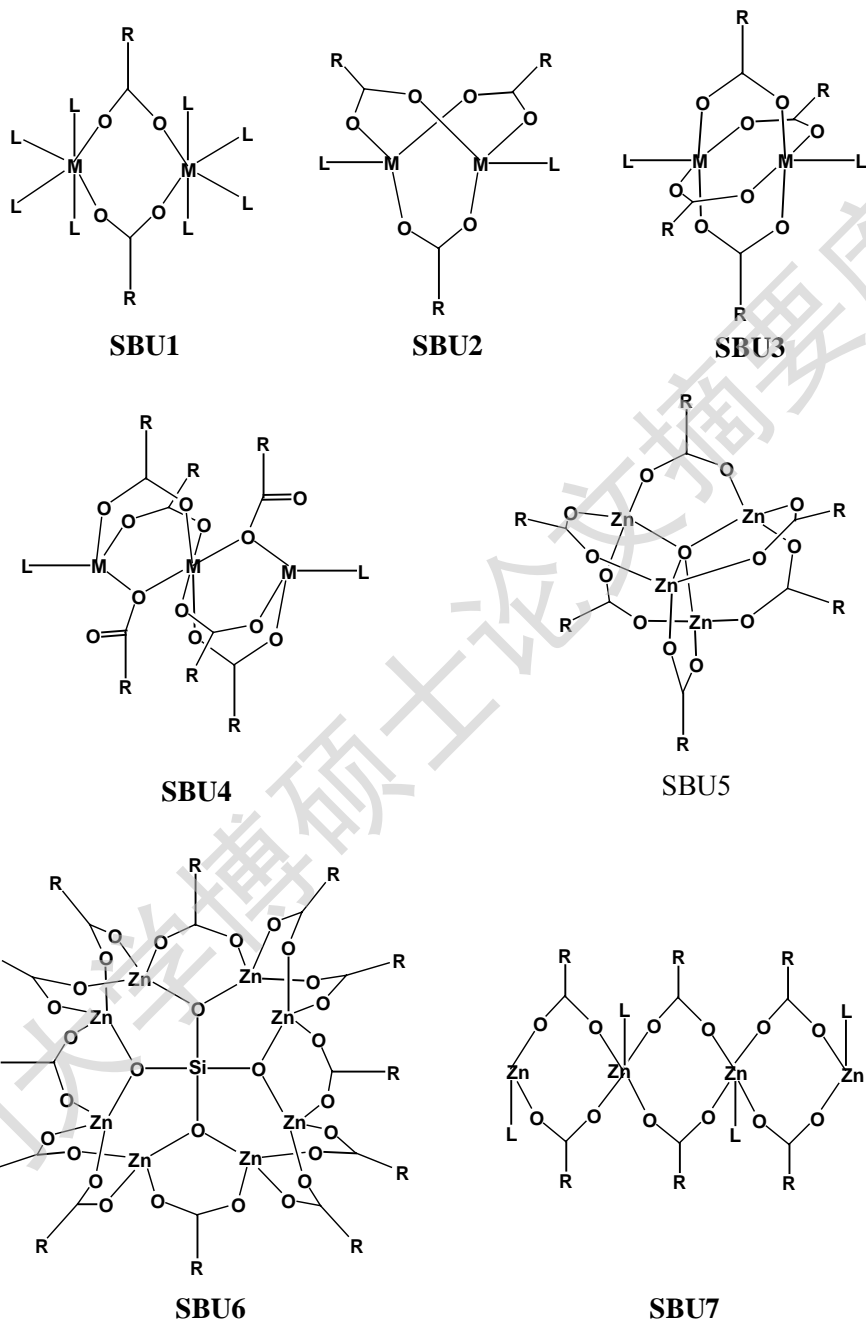


图 1-6 金属离子与羧基组合形成的 SBU (黑体标记为本论文中合成)

利用羧基与金属离子的键合,将金属离子聚集成  $M-O-C$  原子簇形式的 SBU(图 1-6),可以形成较稳定的网络结构<sup>2</sup>。与金属离子和含氮配体所形成的网络顶点  $M-bpy$  (联吡啶类)相比,这类 SBU 顶点因为能以羧基将金属离子固定在一定位置上而显示出足够的稳

定性,成为更大的刚性的网络顶点,与坚固的有机配体相连接产生具有很高的结构稳定性的网络,并且网络结构呈电中性,不需要抗衡离子的存在。

Yaghi 等人成功地以芳香羧酸和金属离子组装成 SBU,合成了具有高稳定性网络结构的多孔材料<sup>2</sup>。以四个羧基和两个金属离子形成的桨轮形 (paddle wheel) SBU 是金属羧酸盐中常见的稳定的结构单元 (图 1-6, SBU3)。将这个平面四连接的 SBU 结点 (轴向上为小分子配体) 与不同的配体组装,得到了具有不同拓扑结构的网络。例如,若以这个 SBU 与对苯二甲酸 (图 1-3, L3) 组装,可得到二维的网格<sup>10</sup> (图 1-5, NET4); 与邻位溴代对苯二甲酸 (图 1-3, L4) 组装,由于苯环上大体积的溴取代基使羧基与苯环不能共平面而发生扭转,形成 NbO 型网络<sup>11</sup> (图 1-5, NET7)。当采用具有三次轴对称性的 1,3,5-苯三甲酸 (图 1-3, L7) 时,配体不仅起连接金属中心的作用,同时也决定了网络的拓扑结构,得到具有 1nm 孔径三维孔道的配位聚合物<sup>12</sup>。

Yaghi 等人还利用  $Zn_4O$  四核金属单元 (图 1-2, M5), 与羧基组成六连接的 SBU (图 1-6, SBU5), 与直线形配体如 L3、L4、L5、L6 等组装成具有立方网络结构 (图 1-5, NET8) 的配位聚合物多孔材料,如  $Zn_4O(BDC)_3 \cdot (DMF)_8(C_6H_5Cl)$  ( $BDC =$  对苯二甲酸), 并对这些带有不同孔径和化学修饰的多孔材料做了甲烷储存性能测试<sup>13, 14</sup>。

较大的金属中心除了上述的  $Zn_4O$ , 还有二羟基桥连的四核锌离子金属中心,如在水热条件下合成的  $[Zn_4(OH)_2(fa)_3(4, 4'-bpy)_2]$ <sup>15</sup> (其中  $fa =$  反丁烯二酸根), 和在 DMSO 溶液中自组装得到的  $[\{Zn_4(OH)_2(BDC)_3(DMSO)_4\} \cdot (H_2O)]_n$ <sup>16</sup> 中所含的金属中心。

目前含金属离子数最多的是包含桥连羟基和 6 核或 7 核锌离子的金属中心,与羧基组装成了含有大量的羧基-金属离子螯合配位键的 SBU:  $Zn_6(O_2CR)_{10}(OH)_2$ ,  $Zn_7(O_2CR)_{12}(OH)_4$ 。以这两个 SBU 分别与 1,4-萘二甲酸或间苯二甲酸形成了两个具有框架网络结构的配位聚合物<sup>17</sup>。

## 1.4 配位聚合物的应用

由于在主-客体化学、催化、光学、磁学和电子学材料方面的潜在应用,人们对配位聚合物的超分子建筑晶体工程有着巨大的现时的兴趣。通过明智地选择更好的配体和金属的配位对称性,可以对无穷网络的拓扑和几何结构进行控制。另外,更精细的条件如溶剂或抗衡离子,也可以用来调控结构。这类控制也使得对具有一系列有用性质的材料的精心设计得以实现,如磁性质、微孔 (包括离子交换和多相催化相关性质)、非线性光学效应和发光性质的材料。

分子磁性材料比传统的无机化合物更具有优势,包括密度低、透明和合成方法温和。磁有序 (magnetic ordering) 要求在无穷阵列中的自旋携带中心 (spin-carrying center, 通常是金属中心) 之间有密切的相互作用,合成配位聚合物时可通过控制自旋携带中心的位置和相互联系,成功地对它们的磁性质或其它相关的有用性质进行调控和提高<sup>5</sup>。一个非常成功的化合物系列是金属氰化物类,它们大多具有普鲁士蓝结构<sup>18</sup>,例如,  $A_K[B(CN)_6]_L$ , 其中 A 为高自旋的金属离子如  $Cr^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$  和  $Cu^{2+}$ , B 为低自旋的金属离子如  $Fe^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$  和  $V^{2+}$ 。

具有手性和非线性光学活性 (Non-Linear Optical, NLO) 的材料是晶体工程界有巨大兴趣的领域。这类NLO活性要求晶体结构是非心对称的 (non-centrosymmetric) 或是手性的 (chiral) 网络结构, 因此要成功地设计这类材料, 必须对晶体堆积加以控制。例如, Lin等人在水热条件下以  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  离子与不对称的吡啶羧酸类桥连配体组装成的具有无穷网络结构的二阶 NLO 材料<sup>19, 20</sup>。幸运的是, 目前甚至已能够从中心对称、非手性的组分组装成非心和手性的网络结构。

最有应用前景的配位聚合物是金属-有机超分子微孔材料, 它们在选择性催化、分子识别、可逆性主客体分子 (离子) 交换、超高纯度分离和微孔器件等材料中显示出诱人的应用前景<sup>16</sup>。这类配位聚合物比无机物 (如分子筛) 有许多优势, 它们具有异常的孔形状, 更温和的合成技术以及可对孔尺寸和形状进行更好的控制。运用多羧基配体如对苯二甲酸和 1,3,5-苯三甲酸合成了许多这类有趣材料<sup>12, 13, 21</sup>。通过在配体上引进侧链, 可以对孔道的尺寸和化学环境进行修饰而不改变网络结构<sup>12</sup>, 或对金属中心上的小分子配体进行脱除或取代, 可产生活性金属中心或对孔道进行修饰。网络结构组装之后的化学修饰还能得到手性的 (homochiral) 多孔的配位聚合物, 表现出对金属配合物的对映体选择性和对映体选择催化<sup>22</sup>。

## 1.5 配位聚合物的合成和研究方法

### 1.5.1 配位聚合物的合成方法

配位聚合物, 特别是金属离子与羧酸配体配位聚合物的合成, 主要采用下列两种方法制备: 溶液中自组装和水热或溶剂热合成法。

#### 1.5.1.1 溶液中自组装

将选择的金属盐、配体溶解在适当的溶剂中, 静置使其自组装产生配位聚合物晶体。

扩散法, 包括气相扩散, 液层扩散和凝胶扩散, 常用于通过化学反应制备晶体。

气相扩散: 将选择的金属盐、羧酸配体溶解在适当的溶剂中, 将气态碱性物质 (如易挥发的三乙胺) 扩散进溶液中使羧酸脱质子进而与金属离子反应生成配位聚合物<sup>13, 21</sup>。

液层扩散: 将适当的金属盐、羧酸配体分别溶解在不同的溶剂中, 小心地将一种溶液放置在另一种溶液上, 两种溶液接触通过扩散发生反应而产生配位聚合物。

凝胶扩散: 将一种组分 (通常是羧酸) 配制在凝胶 (硅胶) 中, 将另一种组分 (金属盐) 的溶液放置在凝胶上, 两种组分通过扩散在交界面上生成产物<sup>23</sup>。

#### 1.5.1.2 水热或溶剂热法

水热与溶剂热合成是指在一定温度和压强下利用溶剂中物质的化学反应进行的合成。通常水热合成是指在密闭体系中, 以水为溶剂, 在一定温度下 (100~1000 °C), 在水的自生压强 (1~100MPa) 条件下, 原始混合物进行反应<sup>24, 25</sup>。溶剂热合成常用的溶剂有氨、醇类 (甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、C5~C7 醇、乙二醇、甘油)、胺类 (如乙二胺、N,N 二甲基甲酰胺、乙醇胺)、DMSO、环丁砜、吡啶等。有机溶剂由于带有不同的官能团, 种类



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库